

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-84372

(43) 公開日 平成7年(1995)3月31日

| | | | | |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| (51) IntCl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| G 0 3 F 7/075 | 5 1 1 | 5 0 1 | | |

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 3 頁)

| | |
|-----------|-----------------|
| (21) 出願番号 | 特願平5-232055 |
| (22) 出願日 | 平成5年(1993)9月17日 |

| | |
|----------|--|
| (71) 出願人 | 390014535 新技術事業団 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 |
| (72) 発明者 | 一ノ瀬 暢之 千葉県市原市姉崎741-5 |
| (74) 代理人 | 弁理士 西澤 利夫 |

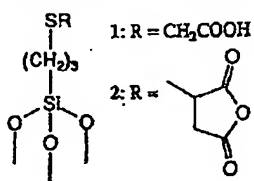
(54) 【発明の名称】 有機シラン修飾酸化物と修飾表面

光パターニング酸化物

(57) 【要約】 (修正有)

* シラン単分子層を表面配設してなる修飾表面、およびその光パターニング表面。

【構成】 次式のアシルアルキルスルフィド有機基置換*



【効果】 通常の近紫外光照射装置により簡便な光パターニングが可能となり、タンパク質をはじめ、各種のア

ミノポリマー等のパターン配置が可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アシルアルキルスルフィド有機基置換シラン単分子層を表面配設してなる有機シラン修飾酸化物。

【請求項2】 固体酸化物表面にメルカプト基置換シラン単分子層を配設した後に、アシルアルキル化反応させ、アシルアルキルスルフィド有機基置換シラン単分子層を生成させる請求項1の有機シラン修飾酸化物の製造方法。

【請求項3】 請求項1の有機シラン修飾した酸化物にマスクパターンを通じて光照射された酸化物であって、光照射された表面はアシルアルキル基が光開裂されている修飾表面光パターンニング酸化物。

【請求項4】 請求項3の光パターンニング酸化物の非光照射部にアミノポリマー分子を結合させてなる修飾表面光パターンニング酸化物。

【請求項5】 アミノポリマー分子がポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリペプチドまたはタンパク質である請求項4のパターンニング酸化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、有機シラン修飾酸化物と修飾表面光パターンニング酸化物に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、超薄膜光レジスト、分子素子、バイオセンサー等のエレクトロニクス、生体・医療用材料等として有用な、新しい有機シラン修飾酸化物表面とその光パターンニングに関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】超微細化、超精密化が進展するマイクロエレクトロニクスや、生体機能との類似性として生体適合性が求められているバイオテクノロジーにおいては、有機分子を所定の配列構造に制御したり、所要のパターン配置することが極めて重要な課題になってきている。このことは、各種のポリマー分子やタンパク質分子等の所定パターンでの表面単分子層の形成や、その三次元構造化にとって欠かせない基盤技術であると考えられてきている。

【0003】このような課題の認識から、固体表面への有機分子単分子層の形成による表面修飾について様々な観点より検討が加えられてきており、たとえば、固体表面へのタンパク質分子の固定化方法として、シランカップリング処理した固体表面にタンパク質を固定する試みがなされており、そのための手段としてチオール基を有するシランカップリング剤を使用することが提案されている（米国特許第5,077,210号明細書）。この方法においては、シランカップリング処理された表面へのタンパク質の固定には、N-マレイミド酪酸ヒドロキシスクシンイミドエステル等の架橋剤を用いてもいる。この方法では、タンパク質以外のアミノ基含有ポリマー等も固定できることが知られてもいる。

【0004】また、最近、3-メルカプトプロピルシラン単分子層のチオール基が大気中での遠紫外光（ $<200\text{ nm}$ ）の照射により酸化されてその活性を失い、かつ照射部へのタンパク質の吸着も同時に抑制されるとともに、非照射部においては、タンパク質の固定によってタンパク質のパターニングが可能であることも報告されている（J. Am. Chem. Soc., 114, 4432 (1992)）。

【0005】このような近年の検討の深まりは注目すべきものであるが、チオール基の存在がタンパク質の固定とそのパターンニングにおいて興味深い作用を働くものの、このチオール基の高度利用については今後の課題として残されたままの状況にある。それと言うのも、上記の報告されているチオール基の固定化反応には、任意の分子に対象を拡大するには制約があり、また、チオール基のパターニングについては、特殊で、かつ高価な光学系を必要とする遠紫外光の照射が必須であって、とても汎用、かつ通常の光学系の利用によってはチオール基の高度利用は達成することができないという大きな課題が残されていたからである。このため、チオール基の反応機序と、その応用展開には限界があったからである。

【0006】この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであって、従来技術の欠点を解消し、特殊、かつ高価な光学系を使用することなく、簡便な手段によって、有機分子表面修飾した固体表面の改質とそのパターンニングを可能とし、各種ポリマー分子の所定パターンでの配置をも可能とする新しい固体表面修飾と、その光パターンニングを提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の目的を実現するために、アシルアルキルスルフィド有機基置換シラン単分子層を表面配設してなる有機シラン修飾酸化物を提供する。そしてこの発明は、そのための方法とともに、さらに得られた表面修飾酸化物にマスクパターンを通じて光照射された酸化物であって、光照射された表面はアシルアルキル基が光開裂され、非照射部にはアミノポリマー分子が固定されている修飾表面光パターンニング酸化物をも提供する。

【0008】

【作用】すなわち、この発明の表面修飾酸化物においては、アシルアルキルスルフィド（ $-S-R-CO-$ ）有機基置換シラン単分子層を酸化物表面に配設しており、この分子層の場合には、光吸収帯は近紫外にまで長波長化されることになる。そして、この光照射により、照射部ではアシルアルキル基は光開裂され、生成されたラジカルの反応によって、たとえば酸素雰囲気では硫酸化合物が生成される。この酸化物は、アミノポリマーやタンパク質等の有機分子とは反応活性が低い。一方、非照射部では、アシルアルキル基のパターン上にタンパク質、ペプチド、その他アミノポリマー等の有機分子を固定す

3

る。

【0009】このように、この発明においては、従来とは異って、各種のアミノポリマーの固定を可能とし、かつ、特殊かつ高価な光学系を必要とする遠紫外光を照射することなく、近紫外光照射の光学系によって簡便に光パターニングが可能となる。アシルアルキルスルフィド有機基置換シラン単分子層については、固体酸化物表面にメルカプト基置換シラン単分子層を配設した後に、アシルアルキル化反応させることによって形成することができる。この場合の酸化物については、表面膜として存在してもよいし、バルクとして存在してもよく、たとえば、石英、シリカ、アルミナ、各種ガラス等々が適宜に使用されることになる。

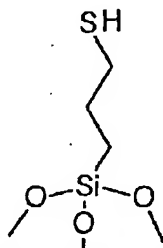
【0010】上記の光パターニングされた表面には、さらに有機分子等の固定が可能ともなる。以下、実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。もちろん、この発明は、以下の例によって限定されるものではない。

【0011】

【実施例】次式

【0012】

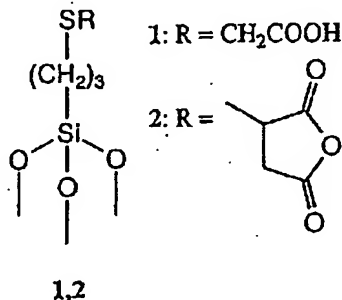
【化1】



【0013】で表わされる部分構造を有する3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (MPS) および水のメタノール溶液中に石英基板 ($9.5 \times 15 \text{ mm}^2$, 1 mm厚) を5分間浸漬し、次いで、クロロホルム・メタノールによって洗浄した。3-メルカプトプロピルシラン単分子層修飾石英基板を得た。この修飾石英基板をヨード酢酸および無水マレイン酸の各々と反応させ、次式 (1) (2)

【0014】

【化2】



1,2

4

【0015】で表わされる2種類のアシルアルキルスルフィド有機基置換シラン単分子層を石英基板上に形成した。この基板の各々に、KrFエキシマレーザー (248 nm) を空气中でフォトマスクとしてのメッシュ体を介して照射した。レーザー光の照射は、 30 mJ/cm^2 ・パルスで、10 Hz、600ショットした。

【0016】次いで、この照射後に、修飾基板の表面を、エチル (3-ジメチルアミノプロピル) カルボジイミドハイドロクロリド (EDC) およびポリエチレンジアミン (平均分子量70000) の水溶液によって室温で12時間処理した。ポリエチレンジアミンのマイクロパターンは、イソシアネートまたはローダミンイソシアネートによる蛍光顕微鏡により観察した。その結果、光照射部においてはカルボキシ基の除去が確認された。式 (2) のアシルアルキルスルフィドの場合には、EDC およびMPS単分子層により反応活性が大きいことも確認された。

【0017】また、ポリエチレンジアミンの他にも、ポリアリルアミン、各種のタンパク質の固定も確認された。そして、ポリエチレンジアミンのパターンには、トルエン中での反応によってC₆₀分子の結合が可能であることも確認された。XPSの分析によると、光照射部では、硫黄原子は酸化物の状態で残存し、カルボニル基は除去されていた。光反応によって、アシルアルキル基が光開裂されていることによる。

【0018】なお、上記のようなパターンは、メルカプトシラン体 (MPS) の場合には全く確認されなかった。メルカプトシラン体 (MPS) の場合には、遠紫外光の照射が必要とされた。

【0019】

【発明の効果】この発明により、以上詳しく説明した通り、特殊、かつ高価な遠紫外光照射のための光学系を必要とすることなく、近紫外光照射装置の使用による簡便な光パターニングが可能となる。これにより、タンパク質だけでなく、各種のアミノポリマー分子等の有機分子のパターン配置と、そのパターンへのさらになる分子の固定が可能となる。

40